

19. Yanagishita H. Preparation of photo-induced graft filling polymerized membranes for pervaporation using polyimide with benzophenone structure / H. Yanagishita // J. Membr. Sci. – 2002. – Vol. 203. – P. 191–199.
20. Bequet S. From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process / S. Bequet, J. Remigy, J.-C. Rouch // Desalination. – 2002. – Vol. 144. – P. 9–14.
21. Cook John. Surface Modification of Polymeric Films and Fabrics by UV Graft Copolymerization Technology and Applications / J. Cook, I. Smith // COATING. – 2003. – Vol. 1. – P. 1–5.
22. Taniguchi Masahide. Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter / M. Taniguchi, J. E. Kilduff, G. Belfort // J. Membr. Sci. – 2003. – Vol. 222, № 1. – P. 59–70.
23. Sanli O. Graft copolymerization of acrylamide on swollen poly(ethylene terephthalate) fibers using cerium ammonium nitrate initiator / O. Sanli, S. Aytemiz, H. Unal // J. Macromol Sci. Pure and Appl. Chem. – 1997. – Vol. 34, № 6. – P. 1003.
24. Yiğitoğlu M. 4-Vinylpyridine and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture graft copolymerization onto poly (ethylene terephthalate) fibers using benzoyl peroxide / M. Yiğitoğlu, M. Arslan. // Polymer Bulletin. – 2007. – Vol. 58, № 5–6. – P. 785–798.

P. Vakuliuk

## MODIFIED TRACK MEMBRANES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

*This article describes a convenient method for preparation of antibacterial hydrophilic membranes. These membranes were prepared by immobilizing an antibacterial agent (iodine) on the surface of PET track membranes, which were modified by UV-initiated grafting of N-vinylpyrrolidone. An investigation of functional, transport and bactericidal properties of those membranes is also reported.*

УДК 678.675.278:54-126.61

Солодка Л. М., Бурбан А. Ф., Будинкевич Г. М., Момот Л. М.

## РОЗРОБКА ФАЗОВО-ІНВЕРСІЙНОГО МЕТОДУ ФОРМУВАННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІАМІДНИХ МЕМБРАН

*Розроблено фазово-інверсійний метод сухо-мокрого формування ультрафільтраційних поліамідних мембран на основі мурашинокислих розчинів поліаміду-6 у присутності пороутворювачів. Встановлено оптимальний склад поливального розчину і оптимальні умови формування поліамідних ультрафільтраційних мембран.*

### Вступ

У наш час, коли проблеми навколишнього середовища дедалі більше хвилюють людство, а розвиток виробництва передбачає створення і освоєння ресурсо- та енергозберігаючих екологічно безпечних технологій, вивчення мембранних процесів розділення рідких і газових систем стає все актуальніше. Інтенсивний розвиток мембранних технологій стимулює розширення наукових досліджень, спрямованих на створення нових синтетичних функціональних мембран на основі різних типів полімерів.

Мембрани на основі целюлози та її похідних набули широкого промислового застосування в баромембранних процесах. Вони дешеві, характеризуються значною водопроникністю і доброю затримувальною здатністю, однак мають істотні недоліки (вузький робочий діапазон значення рН і температури, чутливість до дії окисників тощо).

Перспективними полімерними матеріалами для формування ультрафільтраційних мембран є аліфатичні та ароматичні поліаміди. Вони мають комплекс цінних властивостей, зокрема, добру змочуваність, підвищену хімічну стійкість до дії

лугів та мінеральних кислот, термостійкість, еластичність і високу механічну міцність.

Складність формування пористих ультрафільтраційних поліамідних мембран методом інверсії фаз зумовлена тим, що поліаміди швидко кристалізуються при осадженні їх розчинів у коагуляційній ванні з утворенням непористих плівок.

Серед аліфатичних поліамідів для формування ультрафільтраційних мембран найчастіше використовують полі-ε-капролактам, що характеризується, як і решта поліамідів, високими кристалічністю, жорсткістю і механічною міцністю через наявність у його макромолекулах полярних амідних груп, які зумовлюють сильні міжмолекулярні взаємодії за участю водневих зв'язків [1, 2]. Цим пояснюються гарні експлуатаційні властивості ультрафільтраційних мембран на основі аліфатичних поліамідів та їх низька водопроникність. Мембрани на основі полікапроаміду, отримані з його розчину в мурашиній кислоті в суміші з *m*-крезолом або *o*-хлорфенолом при температурі 370 К випаровуванням висококиплячих розчинників протягом 3–4 хв, мали найкращі характеристики [1]. Фіксація пористої структури полікапроамідних мембран була ефективна при їх обробці водяною парою. Такі особливості формування асиметричних поліамідних мембран пов'язані з високою полярністю цих полімерів, їх розчинністю у висококиплячих сильно полярних розчинниках [3, 4].

Цікавим експериментальним дослідженням є формування мембран із мурашинокислих розчинів сумішей поліаміду-6 та високогідрофільного водорозчинного полімеру полівінілпіролідону (ПВП) [5]. Авторам вдалося підвищити водопроникність поліамідних мембран, які були одержані з мурашинокислих розчинів, що містили 7,2 % мас. суміші ПА-6/ПВП при збереженні на високому рівні деформаційно-міцнісних характеристик синтезованих мембран.

Метою цієї роботи є розробка ефективного методу формування пористих ультрафільтраційних поліамідних мембран на основі поліаміду ПА-6 з мурашино-кислих розчинів.

### Матеріали та методи дослідження

Для формування пористих поліамідних мембран використовували такі речовини:

*Поліамід-6* (ПА-6) ( $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n-$ ) – високотермостійкий полімер білого кольору. Його густина – 1,14 г/см<sup>3</sup>; температура плавлення – 513–528 К; відносне видовження при розриві в сухому та мокрому стані – 16–60 %.

*Мурашина кислота* (НСООН) – розчинник, прозора летка рідина з різким запахом, що змішується з водою у будь-яких співвідношеннях. Її відносна молекулярна маса – 46,03; густина – 1,213 г/см<sup>3</sup>; температура кипіння – 373 К.

*Поліетиленгліколь (ПЕГ)- 400* – пороутворювач. Його густина – 1,262 г/см<sup>3</sup>; температура кипіння – 563 К.

*N,N*-диметилацетамід ( $CH_3CO N(CH_3)_2$ ) – розчинник. Його густина – 0,937 г/см<sup>3</sup>; температура кипіння – 438 К.

### Визначення водопроникності та затримувальної здатності мембран

Для визначення розділювальних характеристик мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу *Amicon* 8200 (виробництво *Millipore*, США). Всі елементи комірки, що контактують з розчинами, виготовлені з некордуючих матеріалів. Внутрішній об'єм комірки становив 0,18 дм<sup>3</sup>, площа робочої поверхні мембрани –  $2,64 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>, максимальний робочий тиск – 0,5 МПа. Для зниження впливу концентраційної поляризації на процеси розділення комірка була обладнана магнітною мішалкою. Швидкість обертання мішалки становила  $500 \pm 10$  об./хв, яку контролювали за допомогою стробоскопа типу ТС-100. Досліди з фільтрації проводили при  $293 \pm 2$  К. Робочий тиск у комірці створювався за допомогою стисненого азоту.

Об'ємний потік крізь мембрану (питому продуктивність мембрани відносно води,  $J_v$  л/м<sup>2</sup>·год) розраховували за формулою (1):

$$J_v = \Delta V / S \cdot \Delta t, \quad (1)$$

де  $\Delta V$  – обсяг фільтрату (л), що пройшов крізь мембрану площею  $S$  (м<sup>2</sup>) за час  $\Delta t$  (год).

*Затримувальну здатність (селективність)* поліамідної мембрани визначали за зміною електропровідності водних розчинів 1,5 % NaCl та 0,01M CaCl<sub>2</sub> на кондуктометрі HI 9932 *Microprocessor Conductivity Meter*.

Коефіцієнт затримання солей CaCl<sub>2</sub> та NaCl мембраною ( $R$ , %) розраховували за формулою:

$$R = (1 - C_f / C_b) \times 100 \%, \quad (2)$$

де  $C_f$  – концентрація солі у фільтраті, г/м<sup>3</sup>,  $C_b$  – концентрація солі у початковому розчині, г/м<sup>3</sup>.

### Результати та їх обговорення

Експериментальними дослідженнями встановлено, що при формуванні мембран фазово-інверсійним методом із мурашинокислих розчинів поліаміду на їх структуру і розділювальні характеристики впливають такі головні фактори: склад поливального розчину, умови передформування (тривалість, температура, склад газоповітряного середовища в зоні випаровування розчинника), склад коагуляційної ванни і режим відпалювання мембран.

*Визначення оптимального складу  
формуального розчину поліаміду-6  
в мурашиній кислоті*

Закономірності формування мембран із полімерних розчинів визначаються наявністю трьох основних компонентів: полімеру, розчинника і нерозчинника (осаджувача). Відомо [3], що поліамід-6 (ПА-6) розчиняється в концентрований сірчаній, азотній, мурашиній, монохлороцтовій кислотах, фенолах, концентрованому розчині  $\text{CaCl}_2$ , пропанолі, бутанолі. Однак експериментальні дослідження показали, що поліамід-6 розчиняється з утворенням однорідного розчину тільки в мурашиній кислоті при охолодженні її до 278 К протягом 5 годин, а в інших розчинниках цей полімер лише обмежено набрякає (табл. 1).

Таблиця 1. Розчинність аліфатичного поліаміду-6 в розчинниках при різних температурах.

Розчинник	278 К		293 К		343 К
	Час розчинення, год				
	5	25	5	25	5
Насич. р-н CaCl <sub>2</sub>					
Конц. р-н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					
Конц. р-н HNO <sub>3</sub>					
ДМАА					
Пропан-2-ол					
Мурашина к-та					

■ – полімер не розчиняється і не набрякає;  
 ■ – полімер набрякає;  
 ■ – полімер розчиняється.

Визначення складу формуального розчину є одним з ключових етапів розробки методу формування поліамідних мембран, тому що процеси швидкої кристалізації поліаміду-6 ускладнюють формування мембран. Експериментально було встановлено, що оптимальний вміст поліаміду-6 у мурашиній кислоті становить 15 %. У поливальні розчини поліаміду-6 у мурашиній кислоті вводили в різних процентних співвідношеннях низькомолекулярний поліетиленгліколь ПЕГ-400 (пороутворювач) і воду (осаджувач). Вміст цих компонентів у поливальному розчині не перевищував 10 %, що дозволяло одержувати термодинамічно стабільні однофазні розчини поліаміду-6 в мурашиній кислоті. Якість одержаних поліамідних мембран із таких поливальних розчинів оцінювали за їх водопроникність і рівномірністю структури верхнього селективного шару (рис. 1, діаграми а, б, в). Найкращими за цими двома критеріями виявилися поліамідні мембрани, сформовані з поливального розчину такого складу: 15 % поліаміду-6, 5 % ПЕГ 400, 5 % води та 75 % мурашиної кислоти.

*Підбір оптимальних параметрів формування  
мембран сухо-мокрим способом з розчину  
ПА-6 у мурашиній кислоті*

Експериментально було встановлено, що формування ультрафільтраційних мембран з мурашинокислого розчину поліаміду-6 сухим методом не дає можливості отримати бездефектні мембрани з достатньою водопроникністю, оскільки у 40% випадків відбувається розтріску-

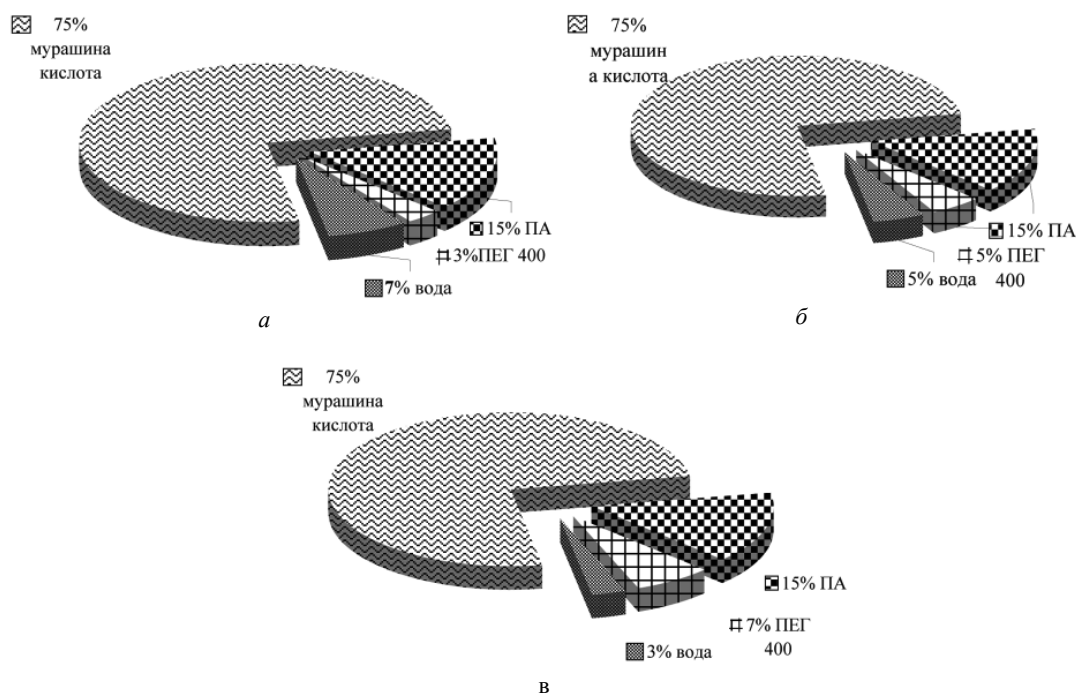


Рис. 1. Залежність питомої продуктивності поліамідних мембран щодо води від складу поливального розчину (діаграми а, б, в)

вання мембран після поділу фаз, у 60 % – отримані мембрани мають занадто мале значення проникності щодо води ( $I_v = 0,05\text{--}0,5 \text{ л/м}^2\text{год}$ ).

В методі сухо-мокрого формування виділяють дві важливі стадії процесу: часткове випаровування розчинника (передформування) та осадження полімерного розчину в коагуляційній ванні.

На стадії передформування мембран із розчинів полімерів, здатних до швидкої кристалізації, таких як поліаміди, відбуваються особливо складні (немонотонні) зміни макроструктури поверхневого шару. Кінетика часткового видалення розчинника з рідкої полімерної плівки істотно впливає на структуру і розділювальні характеристики мембрани [6]. Виникнення сильних внутрішніх напружень у полімерній плівці пов'язані з кристалізацією поліаміду, що викликає розтріскування селективного шару мембрани.

Експериментально досліджено вплив тривалості випаровування розчинника із рідкої полімерної плівки на основі 15 %-ною поліаміду-6 у мурашиній кислоті (5 % ПЕГ-400+5 % води) на стадії передформування мембрани на її продуктивність щодо води. Як видно з рис. 2, збільшення тривалості випаровування розчинника з полімерної плівки призводить до зниження водопроникності мембрани внаслідок ущільнення селективного шару і зростання його товщини. Експериментально встановлено, що оптимальний час випаровування розчинника на стадії передформування при 293К становить 3 хвилини. Такий режим передформування поліамідних мембран забезпечує отримання активного шару мембран з достатньою пористістю та рівномірною структурою поверхні й задовільною водопроникністю.

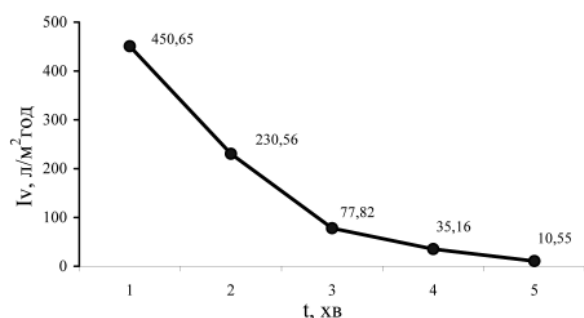


Рис. 2. Вплив часу випаровування розчинника на стадії передформування мембрани на її водопроникність

При осадженні розчину полімеру в коагуляційній ванні вирішальний вплив на структуру і функціональні характеристики одержаних мембран має термодинамічна якість осаджувача і температура осаджувальної ванни.

Відомо [5], що аліфатичний поліамід ПА-6 – полімер, який досить швидко кристалізується в

процесі осадження розчину полімеру в коагуляційній ванні та характеризується сильною взаємодією з мурашиною кислотою, що спричиняє утворення щільних непористих мембран. При формуванні мембран сухо-мокрим способом із розчинів ПА-6 у мурашиній кислоті осаджувачем була вода. Однак чиста вода – надто жорсткий осаджувач для поліаміду, що призводить до появи структурних дефектів в поверхневому шарі мембран.

При зануренні розчину полімеру в коагуляційну ванну відбувається фазове розділення рідина-рідина, що супроводжується швидкою кристалізацією поліаміду. Внаслідок цього утворюються поліамідні мембрани з відносно товстим селективним шаром, накладеним на підшар, який містить велику кількість макропустот. Такі мембрани є малопроникними щодо води.

З метою пом'якшення умов осадження розчину поліаміду в мурашиній кислоті змінювався склад коагуляційної ванни шляхом додавання в осаджувач (воду) солей літію, диметилформаміду, пропілового спирту та мурашиної кислоти в різних співвідношеннях. Додавання 10 % солей літію LiCl в коагуляційну ванну з водою, 5 % пропан-2-олу, 5 % диметилацетаміду дещо покращували структуру мембран (рис. 3, а, б, в), проте неоднорідності селективного шару не давали можливості отримати якісні мембрани із задовільними характеристиками.

Лише осадження розчину полімеру в коагуляційній ванні з водою, що містила 10% мурашиної кислоти, дозволило зменшити занадто сильну взаємодію жорсткого осаджувача води з мурашинокислим розчином поліаміду-6 і одержати мембрани із задовільними експлуатаційними характеристиками:  $I_v = 75,5 \text{ л/м}^2\text{год}$ ;  $R_{\text{NaCl}} = 25,5 \%$ ;  $R_{\text{CaCl}_2} = 36,5 \%$  та гладким бездефектним селективним шаром (рис. 3. г).

Завершальним етапом формування мембран інверсією фаз була термообробка, яку зазвичай проводять при температурах на  $5\text{--}10^\circ$  вищих за температуру склування полімеру. З літератури відомо, що температура склування ПА-6 становить 320К, тому термообробку поліамідних мембран проводили при 333 К. Було досліджено вплив часу термообробки поліамідних мембран при 333 К на їх продуктивність щодо води. Встановлено, що із збільшенням тривалості відпалювання поліамідних мембран протягом 1–10 хвилин їх продуктивність щодо води різко знижується, що пояснюється значним ущільненням поверхневого шару як за рахунок релаксаційних процесів, так і перебігу процесів кристалізації в мембрані. Встановлено, що оптимальний час термообробки поліамідних мембран при температурі 333К не повинен перевищувати 5 хвилин.

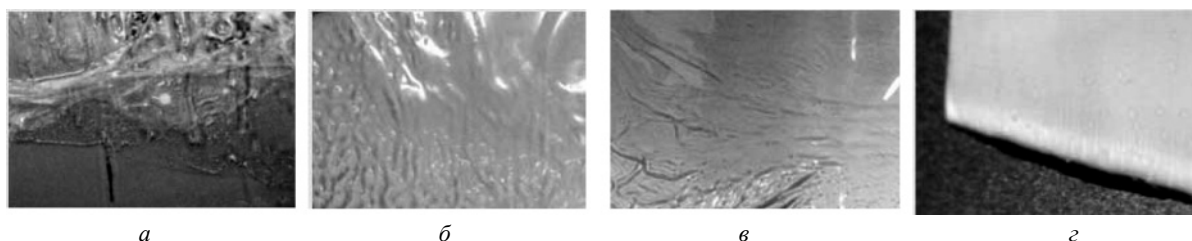


Рис. 3. Вплив різного складу коагуляційної ванни на структуру мембран: а – 90 % води+10 % LiCl; б – 95 % води+5 % пропан-2-олу; в – 95 % води+5 % диметиацетаміду; з – 90 % води+10 % мурашиної кислоти

#### Експлуатація одержаних поліамідних мембран в ультрафільтраційній установці

Зформовані ультрафільтраційні поліамідні мембрани досліджувались на діючій ультрафільтраційній установці протягом тривалого часу. Нами було досліджено вплив робочого тиску та часу роботи ультрафільтраційної поліамідної мембрани на її водопроникність. При зміні робочого тиску від 0,1 до 0,5 МПа поступово підвищувалась продуктивність мембрани щодо води (рис. 4). При зменшенні робочого тиску від 0,5 до 0,1 МПа водопроникність поліамідної мембрани знижувалась, однак обидві криві не збігалися. Наявність вузької петлі гістерезису на цій графічній залежності свідчить про незначну усадку мембрани в процесі її роботи при збільшенні робочого тиску.

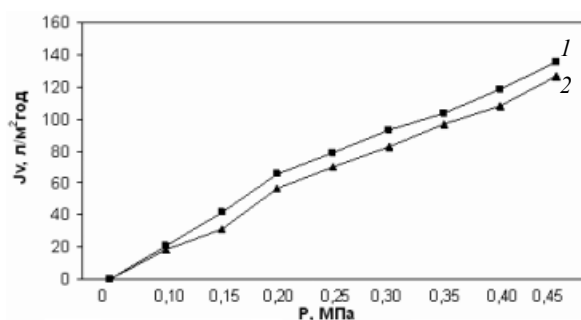


Рис. 4. Вплив зміни тиску на продуктивність поліамідної мембрани щодо води: 1 – зростання P, 2 – зменшення P

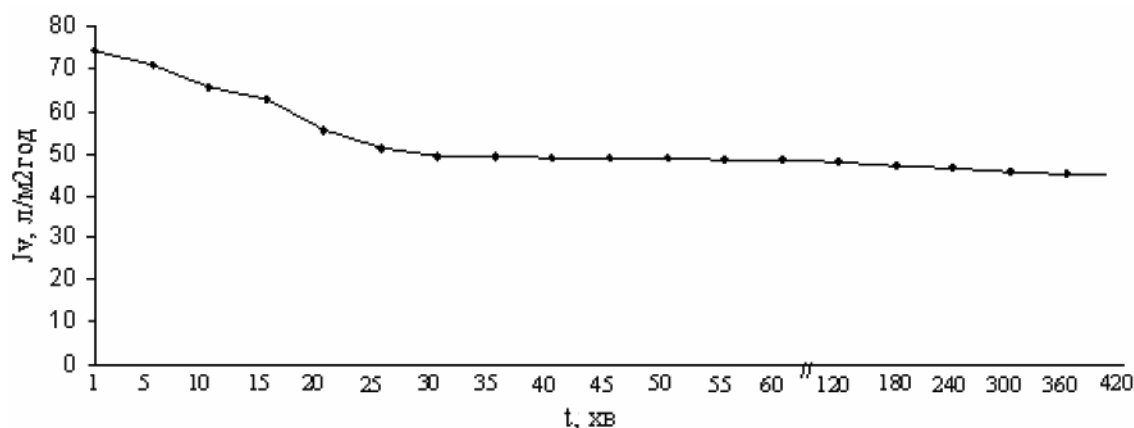


Рис. 5. Зміна продуктивності мембрани щодо води з часом при сталому тиску P = 0,25 МПа

При сталому робочому тиску 0,25 МПа водопроникність поліамідної мембрани за першу годину її роботи зменшилась на 25 л/м²год порівняно з початковою (рис. 5). За наступні ж шість годин роботи цієї мембрани її продуктивність щодо води зменшилась несуттєво. Така поведінка поліамідної мембрани в процесі її тривалої безперервної експлуатації свідчить про те, що процес остаточної усадки відбувається протягом першої години її роботи, а далі мембрана має стабільну водопроникність.

#### Висновки

Розроблено ефективну методику формування ультрафільтраційних поліамідних мембран методом інверсії фаз сухо-мокрим способом з розчину поліаміду ПА-6. Встановлено оптимальний склад поливального розчину: ПА-15 %; ПЕГ-400 – 5 %; вода – 5 %; мурашина кислота – 75 %. Встановлено оптимальні параметри процесу формування мембран: час випаровування розчинника на стадії передформування – 3 хв; склад коагуляційної ванни – 10 % мурашиної кислоти і 90 % води; температура коагуляційної ванни 288 К; відпалювання мембрани проводили при температурі 333 К протягом 5 хвилин. Досліджено вплив робочого тиску на пористу структуру поліамідних мембран в процесі їх експлуатації. Встановлено, що при тривалій роботі ультрафільтраційної поліамідної мембрани протягом першої години роботи відбувається її незначна усадка, а в подальшому вона зберігає стабільні розділювальні характеристики.

1. Брик М. Т. Энциклопедия мембран / М. Т. Брик. – К. : Вид. дім. «Києво-Могилянська академія». – 2006. – Т. 2. – 684 с.
2. Федотов Ю. А., Кириш Ю. Е. Сульфосодержащие ароматические полиамиды в качестве перспективных мембранных материалов / Ю. А. Федотов, Ю. Е. Кириш. – Москва-Владимир : ОАО «Полимерсинтез», ГНЦ РФ Научно-исслед. физико-хим. институт им. Л. Я. Карпова. – 2001. – 438 с.
3. Брик М. Т. Энциклопедия мембран / М. Т. Брик. – К. : Вид. дім. «Києво-Могилянська академія». – 2005. – Т. 1. – 658 с.
4. Кестинг Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг. – М. : Химия. – 1991. – 335 с.
5. Суберляк О. В., Мельник Ю. Я., Баран Н. М. Модифіковані полівінілпіролідом поліамідні мембрани / О. В. Суберляк, Ю. Я. Мельник, Н. М. Баран // Наукові записки. Хімічні науки і технології. – 2006. – Т. 55. – С. 19–23.
6. Мульдер М. В. Введение в мембранную технологию / М. В. Мульдер. – М. : Мир. – 1999. – 514 с.

L. Solodka, A. Burban, G. Budinkevich, L. Momot

## DEVELOPMENT OF PHASE-INVERSION METHOD OF ULTRAFILTRATION POLYAMIDE MEMBRANES FORMING

*Phase-inversion method of dryly-wet forming of ultrafiltration polyamide membranes on the basis of formic acid solutions of polyamide-6 in the presence of pores formation agents was developed. Optimum composition of watering solution and optimum terms of forming of ultrafiltration polyamide membranes were determined.*

УДК 542.816:66.081

Бурбан А. Ф., Солодка Л. М., Борис І. І., Момот Л. М.

## ПРИЩЕПЛЕНА КОПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СУЛЬФОВМІСНИХ МОНОМЕРІВ НА ПОВЕРХНІ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МЕМБРАН

*Розроблено ефективні способи хімічної модифікації поверхні целюлозних мембран. Шляхом радикальної прищепленої кополімеризації стиренсульфо-кислоти на поверхні целюлозних мембран одержано заряджені мембрани з новими функціональними характеристиками, що значно розширює галузі їх застосування. Методом ІЧ спектроскопії встановлено хімічне прищеплення стиренсульфо-кислоти до поверхні целюлозної мембрани. Потенціометричним титруванням визначено повну обмінну ємність хімічно модифікованих мембран, а наявність заряду на їх поверхні підтверджено даними зі зміни  $\zeta$ -потенціалу поверхні целюлозних мембран.*

### Вступ

Широке впровадження мембранних методів у процеси очищення природних та стічних вод, у харчову і фармацевтичну промисловість тісно пов'язане з екологічною безпечністю мембран та їх енергетичною ефективністю. Загальною проблемою при експлуатації мембранних установок є забруднення мембран та їх біообростання. При біологічному забрудненні мікроорганізм

ми не тільки осаджуються на поверхні мембран, але в подальшому й розмножуються, що призводить до руйнування мембран та вторинного забруднення очищеної води продуктами їх метаболізму.

У баромембранних процесах водопідготовки широкого застосування набули целюлозні мембрани внаслідок їх низької вартості та відносної стійкості до окиснення хлором. Однак целюлозні